

①

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

②

Deutsche Kl.: 12 o, 2/01

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 1936 940

⑫

Aktenzeichen: P 19 36 940.5

⑬

Anmeldetag: 21. Juli 1969

⑭

Offenlegungstag: 30. April 1970

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 16. Oktober 1968

⑰

Land: Amt für Erfindungs- und Patentwesen Ost-Berlin

⑱

Aktenzeichen: WP 135394

⑲

Bezeichnung: Verfahren zur thermischen Chlorierung von Methan

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld

Vertreter: —

㉓

Als Erfinder benannt: Kochmann, Dipl.-Chem. Dr. Werner; Hentschel, Dipl.-Chem. Helmut; Bitterfeld; Jahn, Heinz, Schlaitz, Bitterfeld; Eidner, Dipl.-Ing. Rudolf, Merseburg

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 936 940

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur thermischen Chlorierung von Methan

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von chlorierten Methanderivaten mit Hilfe der thermischen Chlorierung.

Es ist bekannt, mit Hilfe der thermischen Chlorierung von Methan Gemische aus chlorierten Produkten zu erzeugen, wobei je nach gewählten Verfahrensbedingungen ein oder auch zwei Chlorkohlenwasserstoffe als bevorzugte Hauptprodukte anfallen. Man ist also in der Lage, die Chlorierungsreaktion bis zu einem gewissen Grade zu steuern, um zu der gewünschten Produktzusammensetzung zu gelangen.

So gibt es eine Reihe Verfahren, die durch thermisches Chlorieren von Methan hauptsächlich Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen produzieren. Diese allgemein als thermische Heißgaschlorierung bezeichnete Reaktion wird gewöhnlich unter schärferen Bedingungen durchgeführt, als sie für die direkte Methanchlorierung üblich sind. Das Verhältnis der beiden Produkte zueinander wird durch die Rückführung eines der Produkte und durch andere Verfahrensvariationen gesteuert. Der prinzipielle Unterschied zwischen die-

ser Methode und der direkten thermischen Methanchlorierung zur Herstellung von Chlormethangemischen besteht einmal in der höheren Umsetzungstemperatur (meist 550 bis 700 °C) und zum anderen in der Tatsache, daß das gewählte Verhältnis von Chlor zu Methan so hoch gefahren wird, daß in den meisten Fällen nicht alles Chlor in dem Reaktor umgesetzt wird und sich eine nachfolgende Reaktion des überschüssigen Chlors mit zusätzlich eingespeisten Kohlenwasserstoff erforderlich macht.

Der Chlorüberschuß kann in einem zweiten Reaktor durch zusätzliche Einführung von Methan kompensiert werden oder aber in den Reaktor zurückgeführt werden, wobei zur besseren Temperatursteuerung der Einsatz von verdampften Chlorkohlenwasserstoffen vorgeschlagen wird. Diese zugeführten Chlorkohlenwasserstoffe bestehen meist aus unterschiedlichen Anteilen von Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen zur besseren Einstellung der Endzusammensetzung des Produktes oder aus partiell chlorierten Kohlenwasserstoffen, die dann weiter aufchloriert werden. Man kann diesen Verdünner auch im flüssigen Zustand einsetzen. Ferner werden Verdünnungsmittel aus Chlorwasserstoff und/oder Chlorkohlenwasserstoffen im mehrfachen Überschuß zu den eingesetzten Reaktionspartnern eingesetzt, wobei eine Vorwärmung auf 450 bis 500 °C erfolgt. Auch die Wirbelschichttechnik kommt zur Anwen-

dung und arbeitet bei Temperaturen unterhalb 370 °C, wobei aber kein vollständiger Chlorumsatz erreicht wird. Das Problem der Wärmeabführung wird durch Zuführung von Wasser in die Reaktionszone gelöst, wobei aber auf Grund der höheren Beständigkeit von Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen weit weniger Zersetzung an Chlorierungsprodukten durch das Wasser auftritt als bei niedriger chlorierten Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Chloroform.

Die das Reaktionssystem verlassenden 550 bis 650 °C heißen Reaktionsgase werden abgeschreckt, wodurch Nebenreaktionen, die vor allem zur Bildung von unerwünschten höher siedenden Produkten führen, weitgehend verringert werden sollen.

Die Chlorierung von Methan wird auch oft mit dem Ziel betrieben, nur Tetrachlorkohlenstoff ohne Perchloräthylen zu erzeugen. Bei einem Molverhältnis von Chlor : Methan = 3,7 wird ein Produktgemisch erzeugt, das etwa 94 % Tetra enthält, wobei der Gehalt an C₂-Verbindungen 0,2 % nicht übersteigt. Man erreicht dies in einer Wirbelschicht aus Aktivkohle bei 280 °C und einer Nachkühlung im Aktivkohlefestbett bei maximal 280 °C.

Die Verfahren zur Herstellung von vorwiegend Tetra und Chloroform und besonders die zur Produktion niederer Chlormethane liefern im allgemeinen ein Gemisch am Reaktorausgang, welches noch einen beträchtlichen Teil an Methan enthält, das im Kreislauf zurückgefahren werden muß.

Eine höhere Chlorkonzentration in der Einspeisung führt zu höheren Anteilen an Tetrachlorkohlenstoff. Zur Erzeugung eines Produktes, das hauptsächlich aus Tetra und Chloroform besteht, wird ein Molverhältnis des Chlors zu Methan von mehr als 3.0 angewandt. Ein Hauptproblem stellt hier gleichfalls die Frage der Wärmeabführung dar, die auf verschiedene Weise gelöst wird. Man kann mit einer Rückvermischung, die u. a. durch eine spezielle Reaktorkonstruktion ermöglicht wird, arbeiten. Die mittels des Gasstrahlprinzips umgewälzte Menge an Reaktionsgasen beträgt hierbei ein Vielfaches des eingesetzten Frischgases. Weitere Verfahren bedienen sich eines bewegten granulierten Wärmeübertragers, wobei die Chlorzugabe stufenweise vorgenommen wird, oder arbeiten mit einem Verdünner, der aus flüssigen Chlorierungsprodukten besteht, die in dem Prozeß anfallen und die in die Reaktionszone eingedüst werden. Je nach Chlordosierung und Menge an eingesetztem Verdünner kann das Verhältnis des erhaltenen Tetras und Chloroforms untereinander variiert werden.

Verringert man das Verhältnis der zugeführten Chlormenge zu Methan und Kreislaufgas weiter, so fallen chlorierte Produkte an, die vorwiegend Chloroform und/oder Methylenchlorid enthalten. Dabei finden wiederum verschiedene Techniken zur Reaktionskontrolle Anwendung, die z. T. auch schon in den vorhergehend erwähnten Verfahren benutzt worden sind. Man kann durch eine Rückvermischung im Reaktor die Vorwärmung der Frischgase mit Hilfe der Produktgase direkt vornehmen, oder aber eine spezielle Reaktorkonstruktion verwenden, in welcher durch die Anordnung von Rohren im Reaktor ein Wärmeaustausch der Zuführungsgase mit den heißen Reaktionsgasen erfolgt.

Ein schon oft beschrittener Weg ist die Chlorierung in mehreren hintereinander geschalteten Reaktoren. Nach jedem Reaktor befindet sich eine Tiefkühlung, wo der überwiegende Teil der Chlorkohlenwasserstoffe entfernt wird. Außerdem wird noch mit flüssigem Tetra als Verdünner und zur Abführung der Reaktionswärme gearbeitet.

Je mehr man auf einen höheren Anteil von niedrig chlorierten Verbindungen in dem im Chlorierungsprozeß anfallenden Rohproduktgemisch hin arbeitet, desto größer wird die Zahl der Verfahren, die dabei eine Vorwärmung der frisch zugeführten Gase verwenden. In solchen Verfahren werden die Frischgase vorgewärmt, damit die erforderliche Reaktionstemperatur aufrechterhalten wird, die sonst bei dem in diesem Verfahren gewählten niedrigen Verhält-

nis von Chlor : Methan nicht erreicht werden kann. Die Chlorierung wird auch oft bei höheren Temperaturen durchgeführt als sonst für diese Reaktion allgemein üblich sind. Dabei muß man aber mit einer sehr geringen Verweilzeit arbeiten, um pyrolytische Erscheinungen, die sich vor allem im Auftreten von Ruß äußern, zu vermeiden. Hierbei ist vor allem ebenso wie bei einigen bekannten Verfahren eine ausreichende Aufwärmung der für die Reaktion eingesetzten Gase erforderlich, weil sonst entweder kein vollständiger Chlorsatz gewährleistet ist oder die Reaktionszone aus dem Chlorierer herausgedrückt wird.

Die überwiegende Zahl der Verfahren beschränkt sich hier ebenso wie bei der Herstellung der hochchlorierten Produkte Perchloräthylen und Tetra meist auf die Beschreibung des Reaktionsteils in dem Chlorierungssystem. In einigen Verfahren wird aber auch auf die nachfolgende Behandlung und Aufarbeitung der Produktgase näher eingegangen.

Einige Methoden der thermischen Chlorierung von Methan sind dadurch charakterisiert, daß sie nach dem Reaktor eine Abschreckung mit organischen Lösungsmitteln (meist Chlorkohlenwasserstoffen) oder mit wäßriger Salzsäure durchführen. Das Kreislaufgas muß dann anschließend getrocknet werden, meist mit Schwefelsäure, oder die Pro-

duktgase werden unter erhöhtem Druck bei verminderter Temperatur vom überwiegenden Teil der Chlormethanprodukte befreit, was wiederum eine vorhergehende Neutralisation und Trocknung erfordert. Es sind aber auch schon die Produktgase nach dem Reaktor stark abgekühlt worden, wobei ein Teil der schweren Chlorkohlenwasserstoffe auskondensierte und der im Gas verbleibende Rest durch Tiefkühlung unter Druck ausgetrieben wurde.

Einschließlich analoger Verfahren, welche mit einer Teilkondensation hinter dem Reaktor arbeiten und nach anschließender Entfernung des Chlorwasserstoffs den Rest an chlorierten Produkten in einer Tiefkühlung auffangen, haben alle diese Verfahren den Nachteil eines erheblichen apparativen Aufwands, wobei noch ein entsprechend erhöhter Wartungs- und Bedienungsaufwand hinzukommt.

Für die Ökonomie des Verfahrens ist es aber von entscheidender Bedeutung, in welchem Umfang bestimmte Anlageteile reduziert werden können bzw. überhaupt auf sie verzichtet wird.

Für die Erfindung ergab sich daher die Aufgabe, das Verfahren für die direkte thermische Chlorierung von Methan mit dem Ziel der Herstellung eines Chlorkohlenwasserstoffproduktes, das sich vorwiegend aus Methylenchlorid, Chloroform und Tetra zusammensetzt, technologisch sehr einfach

und ökonomisch günstig zu gestalten, indem der für das gesamte Verfahren erforderliche apparative sowie Arbeitsaufwand minimal gehalten wird. Insbesondere betrifft das den Reaktor und die dem Reaktionsabschnitt nachgeschalteten Anlageteile.

Es wurde gefunden, daß zur Durchführung der Chlorierung vorteilhaft ein Strömungsreaktor mit einem Höhendurchmesser-verhältnis von 5 : 1 bis 8 : 1 verwendet werden kann, wobei vorteilhafterweise im Chlorierer ein Kern steht, der ebenso wie die Innenausmauerung des aus Kohlenstoffstahl bestehenden Chlorierungsmantels aus säurefestem Material besteht. Das vorher mit Chlor und Frischmethan vermischte Kreislaufgas gelangt von oben mit einer Temperatur von 20 bis 40 °C in den Chlorierer, der für den Beginn der Reaktion mit einer geeigneten Aufheizvorrichtung auf die zur Reaktion erforderliche Temperatur gebracht wird. Nach dem Anspringen der Reaktion wird die zusätzliche Aufheizvorrichtung außer Betrieb genommen, und die Chlorierung kann ununterbrochen fortgesetzt werden. Die Reaktion verläuft bei 300 bis 500 °C, vorzugsweise zwischen 430 und 490 °C und einer Verweilzeit von 3 bis 10 sec., wobei mit einem Molverhältnis der chlorierungsfähigen Produkte (Frischmethan + Kreislaufmethan + Kreislaufmethylchlorid) zu Chlor von 3 bis 6 : 1 gearbeitet wird.

Weiterhin ergab sich, daß die Rußbildung viel stärker von der Temperatur abhängig ist als von der Verweilzeit. Eine Verweilzeit von 3 bis 10 sec. bei einem Reaktionstemperaturmaximum von 430 bis 490 °C bringt kein wesentliches Ansteigen der Rußbildung. Diese tritt erst ein, wenn 510 °C überschritten werden und dann auch schon unter 3 sec. Das Verfahren läßt sich also sicherer betreiben bei höherer Verweilzeit mit niedrigerer Temperatur als umgekehrt. Außerdem ist dann die Gefahr des Chlordurchschlages geringer und Änderungen der Molverhältnisse von Methan und Chlor in weiten Grenzen möglich ohne erhöhte Rußbildung. Das nach diesem Verfahren hergestellte Methylenchlorid und Chloroform enthält nur unter 1 % liegende Anteile an chlorierten C₂-Kohlenwasserstoffen bei Verwendung eines Methans mit max. 0,5 % Äthan. Diese Produkte lassen sich daher destillativ einfach trennen und sehr rein gewinnen.

Unter den angeführten Bedingungen beträgt die Rußbildung ein Minimum, und die Reaktion verläuft glatt und ohne Störung, so daß die Reaktionszone nicht aus dem Chlorierer gedrückt werden kann. Das in den Chlorierer eingeführte Frischgas braucht nur bei einer vorwiegend auf CH₂Cl₂ gerichteten Fahrweise vorgewärmt zu werden. Es gelangt kalt in die Reaktionszone und wird dort durch Wärmestrahlung auf Reaktionstemperatur gebracht.

Auf diese Weise läßt sich eine hohe Raum-Zeitausbeute erreichen, ohne daß die Rückführung flüssiger Produkte zur Einspritzung in den Reaktor erforderlich ist, so daß unerwünschte Rückvermischung im Reaktor zum Zwecke der Vorwärmung erfolgen muß. Man kann so bei niedrigem Verhältnis von Methan und Methylchlorid : Chlor im erforderlichen Falle einen hohen Methylenchloridanteil erhalten.

Ein wichtiger Aspekt des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß das Anspringen der Chlorierung durch geringe Mengen von Phosgen erleichtert wird, die sich in einer Größenordnung von 0,02 bis 0,5 % im Kreislaufgas befinden. Das Phosgen dissoziiert zum Teil schon unter 300 °C und erleichtert damit den Start der thermischen Chlorierungsreaktion. Diesen Vorteil erzielt man dadurch, daß die in vielen Methanchlorierungsverfahren gebräuchliche alkalische Wäsche zur Neutralisation der Produktgase nach der Beseitigung des Chlorwasserstoffs weggelassen wird.

Das sich im Reaktor bei Verwendung von Elektrolysechlor oder durch Sauerstoffzugabe immer neu bildende Phosgen wird nicht völlig absorbiert und gelangt abzüglich des Teiles, der sich in der Salzsäure absorbieren läßt, wieder in den Reaktor.

Neben der Stufe der Gasneutralisation wird in dem vorliegenden Verfahren auch auf die aufwendige Stufe der Trocknung verzichtet.

In einigen analogen Verfahren werden die Produktgase außer der Neutralisation auch einer Trocknung unterzogen, da beim Abkühlen der neutralen Produktgase feste kristalline Massen auftreten, die ein Verstopfen von Leitungen verursachen und damit schwerwiegende Störungen im Verfahrensablauf hervorrufen können. Solche festen Abscheidungen setzen sich aber weniger aus Eis zusammen, wie man auf Grund des Wassergehaltes im Gas annehmen könnte, sondern sie bestehen überwiegend aus den festen Hydraten der chlorierten Kohlenwasserstoffe, wobei die größten Schwierigkeiten infolge der Bildung vor allem des Methylchloridhydrats auftreten, das erst oberhalb $+ 7,5^{\circ}\text{C}$ zersetzt wird.

Es ist gefunden worden, daß Methylchlorid-, Methylenchlorid- und Chloroform-Hydrate bei Gegenwart von HCl und H_2O nicht kristallisieren. Die Reaktionsgase können zum Zwecke der Methylenchlorid-, Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoffgewinnung gekühlt werden, ohne daß Chlorkohlenwasserstoffhydrate ausfallen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von chlorierten Methan-derivaten neben nur geringen Mengen chlorierten C_2 -Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Chlorierungsreaktion bei einer Verweilzeit von 3 bis 10 sec., ohne oder mit nur geringer Vorwärmung der Gase, durch Strahlung und sich aus Phosgen bildende Chlor-Radikale gestartet wird und ein Temperaturmaximum von $490^{\circ}C$ nicht überschritten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosgen, das sich im Reaktor aus Kohlenoxid bildet, durch Weglassen der alkalischen Wäsche im Kreislauf geführt wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)